

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   5 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 1 5 2 2 1 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 1 5 2 2 1 8 ]

出 願 人      三井化学株式会社  
Applicant(s):

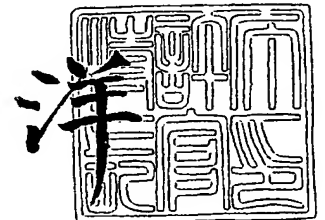
|                   |     |
|-------------------|-----|
| REC'D 07 OCT 2004 |     |
| WIPO              | PCT |

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0003311  
【提出日】 平成16年 5月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内  
    【氏名】 橋詰 聡  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内  
    【氏名】 松村 秀司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内  
    【氏名】 佐々木 芳雄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内  
    【氏名】 樋口 匡史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005887  
    【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
    【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005278  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

下記要件[1]および[2]を同時に満たすことを特徴とするポリプロピレン系重合体粒子。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。

[2] 三種類の層からなるプロピレン系重合体粒子であって、

第1層（最外層）の主成分はポリエチレンであり、

第2層（中間層）の主成分の、DSCで測定される融点( $T_m$ )が $130^{\circ}\text{C}$ 以上を満たすポリプロピレンであり、

第3層（最内層）の主成分が、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体である。

**【請求項 2】**

第1層（最外層）のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ が $3(\text{g/dl})$ 以上、密度が $910(\text{kg/m}^3)$ 以上であり、第2層（中間層）のポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ が $0.5\sim 3(\text{g/dl})$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系重合体粒子。

**【請求項 3】**

室温ノルマルデカンに可溶な部分が、3.0wt%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のプロピレン系重合体粒子。

**【請求項 4】**

DSCで測定される融点( $T_m$ )が $115^{\circ}\text{C}$ 以下であり、且つMFR ( $230^{\circ}\text{C}$ 、荷重2.16kg荷重)が、7g/10分以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のプロピレン系重合体粒子。

**【請求項 5】**

次の三つの工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を順次実施することにより得られるプロピレン系重合体粒子。

工程[P-1]; オレフィン重合触媒の存在下で、エチレンを $1\sim 50\text{g/g-cat}$ となる量を重合して前重合体[P<sub>1</sub>]を製造する工程。

工程[P-2]; 前記の前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下で、プロピレンを $50\sim 20,000\text{g/g-cat}$ となる量を重合して予重合体[P<sub>2</sub>]製造する工程。

工程[P-3]; 予重合体[P<sub>2</sub>]の存在下で、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合してプロピレン系重合体粒子を製造する工程。

【書類名】明細書

【発明の名称】プロピレン系重合体粒子

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系重合体粒子に関するものであり、詳しくは、重合槽へのファウリングが無く、重合体粒子同士のブロッキングが無く、粒子の流動性が良いなどの粒子性状の良好なプロピレン系重合体粒子に関する。なお、「ファウリング」とは、重合配管及び重合槽に粒子パウダーが付着して、流体の流れを阻害する、また、激しい場合には、完全に流体の流れを停止させて、重合を停止させることを言う。

【背景技術】

【0002】

プロピレン系重合体は、優れた機械的強度、電気絶縁性、食品衛生性、および光学特性等を有していることから、様々な用途に用いられている。また、用いられるプロピレン系重合体は、プロピレンを単独重合したポリプロピレン、プロピレンとエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンとを共重合したプロピレン共重合体などがある。

【0003】

ポリプロピレンは、融点が比較的高いため、低融点化させる場合には、一般にプロピレンにエチレンあるいは炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンを共重合させ、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とする。しかしながら、低融点化させるために、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンの成分を増加させると、溶媒中に可溶な成分が増加し、重合時における重合パウダーのブロッキング、重合槽内壁への付着、配管の閉塞等が発生し易くなり、最悪の場合は生産することが出来ない事態に陥る。

【0004】

換言すればプロピレン系共重合体の製造過程において、重合槽内への多量の共重合モノマーの装入は、エチレン等の高活性モノマーを装入した場合、ヒートスポットが発生し、重合パウダーがブロッキング、あるいは、脱離したメタロセン触媒による重合により、配管及び重合槽でのファウリングが発生するのである。

【0005】

このため、重合槽へのファウリングが無く、重合体粒子同士のブロッキングが無く、パウダーの流動性が良いなどの粒子性状に優れたプロピレン系重合体の出現が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、粒子性状に優れたプロピレン系重合体粒子を提供することであり、また該重合体粒子を、重合槽へのファウリングを伴うことなく効率的良く製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のプロピレン系共重合体粒子は、[1]及び[2]を同時に満たす。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。

[2] 三種類の層からなるプロピレン系重合体粒子であって、第1層（最外層）の主成分はポリエチレンであり、第2層（中間層）の主成分の、DSCで測定される融点(Tm)が130℃以上を満たすポリプロピレンであり、第3層（最内層）の主成分が、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体である。

【0008】

本発明のプロピレン系重合体粒子の好ましい態様は、上記要件[1]および[2]に加えて、第1層（最外層）のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ が3(g/dl)以上、密度が910(kg/m<sup>3</sup>)以上であり、第2層(中間層)のポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3(g/dl)の範囲にあ

ることを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

【0009】

本発明のプロピレン系重合体粒子の、他の好ましい態様は、上記要件[1]および[2]に加えて、室温ノルマルデカンに可溶な部分が、3.0wt%以下であることを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

【0010】

さらに、本発明のプロピレン系重合体粒子の、他の好ましい態様は、上記要件[1]および[2]に加えて、DSCで測定される融点 ( $T_m$ ) が115℃以下であり、且つMFR (230℃、荷重2.16kg荷重) が、7g/10分以下であることを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

【0011】

また、本発明は次の三つの工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を順次実施することにより得られるプロピレン系重合体粒子に関する。

工程[P-1]; オレフィン重合触媒の存在下で、エチレンを1~50g/g-catとなる量を重合して前重合体[P<sub>1</sub>]を製造する工程。

工程[P-2]; 前記の前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下で、プロピレンを50~20,000g/g-catとなる量を重合して予重合体[P<sub>2</sub>]製造する工程。

工程[P-3]; 予重合体[P<sub>2</sub>]の存在下で、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合してプロピレン系重合体を製造する工程。

【0012】

この重合体は、最外層(第1層)にポリエチレン、中間層(第2層)にポリプロピレンの多層構造を有しているため、最内層(第3層)を形成する重合工程、すなわち「本重合」時に重合槽へのファウリングが無く、重合パウダーの同士のブロッキングが無く、パウダーの流動性が良いなどのパウダー性状が良好である。

【発明の効果】

【0013】

本発明のプロピレン系共重合体粒子は、重合槽へのファウリングが無く、重合パウダー同士のブロッキングが無く、パウダーの流動性が良いなどのパウダー性状が良好である優れたポリプロピレン系重合体である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のプロピレン系共重合体粒子は、[1]及び[2]を同時に満たす。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。

[2] 三種類の層からなるプロピレン系重合体粒子であって、第1層(最外層)の主成分はポリエチレンであり、第2層(中間層)の主成分の、DSCで測定される融点( $T_m$ )が130℃以上を満たすポリプロピレンであり、第3層(最内層)の主成分が、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体である。

【0015】

本発明のプロピレン系重合体粒子の好ましい態様は、上記要件[1]および[2]に加えて、第1層(最外層)のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ が3(g/dl)以上、密度が910 (kg/m<sup>3</sup>)以上であり、第2層(中間層)のポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3 (g/dl)の範囲にあることを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

【0016】

本発明のプロピレン系重合体粒子の、他の好ましい態様は、上記要件[1]および[2]に加えて、室温ノルマルデカンに可溶な部分が、3.0wt%以下であることを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

【0017】

さらに、本発明のプロピレン系重合体粒子の、他の好ましい態様は、上記要件[1]および[2]に加えて、DSCで測定される融点 ( $T_m$ ) が115℃以下であり、且つMFR (230℃、荷重2

16kg荷重)が、7g/10分以下であることを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

#### 【0018】

また、次の三つの工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を順次実施することにより得られるプロピレン系重合体粒子である。

工程[P-1]；オレフィン重合触媒の存在下で、エチレンを1~50g/g-catとなる量を重合して前重合体[P1]を製造する工程。

工程[P-2]；前記の前重合体[P1]の存在下で、プロピレンを50~20,000g/g-catとなる量を重合して予重合体[P2]製造する工程。

工程[P-3]；予重合体[P2]の存在下で、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合（この重合を、「本重合」と呼称する場合がある。）してプロピレン系重合体を製造する工程。

#### 【0019】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0020】

##### ープロピレン系重合体粒子ー

本発明のプロピレン系重合体粒子は、最外層（第1層）にポリエチレンが主成分として存在し、中間層（第2層）にポリプロピレンが主成分として存在し、最内層（第3層）の主成分が、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる重合体であり、GPC分子量分布が4.0以下であることを特徴とするポリプロピレン共重合体である。本発明のプロピレン系共重合体において使用される、「エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィン」は、後述する『重合方法』において詳述するオレフィン類であるが、これらの中でもエチレンが好ましく使用される。すなわち、本発明の好ましいプロピレン系共重合体は、プロピレンとエチレンの二種類のオレフィンから製造される共重合体である。

#### 【0021】

本発明のプロピレン系重合体粒子について、より詳細に説明する。

(i) 最外層（第1層）；最外層を構成するポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は3(g/dl)以上が好ましく、さらに好ましくは5(dl/g)以上である。 $[\eta]$ を3(g/dl)以上にすることにより、ポリエチレン分子鎖の絡み合いが強固になり、予重合時（および本重合時）の粒子の破壊を防止する。 $[\eta]$ が3(g/dl)以上とするためには、粒子の形態から、ポリエチレンが最適である。また、密度については高密度領域が好ましいが、エチレン共重合体のような低密度領域であってもよい。密度が910(kg/m<sup>3</sup>)未満においては、共重合モノマー量が多くなり、コスト的な問題が発生する。ポリエチレンの重合量について、通常1~50g/g-catであるが、好ましくは、1~20g/g-cat、さらに好ましくは、1~10g/g-catである。重合量が50g/g-cat以上については、多大な反応時間を要するため生産性から好ましくない。

#### 【0022】

(ii) 中間層（第2層）；中間層を構成するポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ は0.5~3 (g/dl)、好ましくは、1~2.5 (g/dl)の範囲にある。3 (g/dl)より大では重合時に無水素に近い状態になり、粒子の形態が悪くなる。また、0.5 (g/dl)未満では、粒子の発熱が大きく、微粉を生じ易い。DSCで測定される中間層の融点 $T_m$ は130℃以上、好ましくは145℃以上である。130℃未満では立体規則性が低く、重合溶媒にポリマーが溶解し易く、重合体粒子のプロッキングが発生し易い。エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの共重合を実施することにより得られる、 $T_m$ が130℃未満の重合体では、メタロセン錯体が触媒から脱離し易くなり、ファウリングが増大するのである。予重合ポリプロピレン量は、通常50~20,000g/g-catであるが、好ましくは、100~500 g/g-catである。50g/g-cat以上で初めて本重合時の粒子破壊を防止することができるのであり、これ以下の重合量では粒子破壊し易いのである。20,000g/g-cat以上のものは、設備上好ましくない。

#### 【0023】

(iii) 最内層（第3層）；最内層を構成する成分は、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体で

ある。重合量では、3,000~50,000(g/g-cat)が好ましい。

#### 【0024】

上記のような三層構造を有する本発明のプロピレン系重合体粒子において、前記の重合量、すなわち、最外層の重合量が50g/g-cat、中間層の重合量が50~20,000g/g-catを満たす限りは、各層の厚みは特に規定されない。様々の相対的厚み（ここで「相対的厚み」とは重合体粒子を真球と仮定した場合、半径を1とした場合の各層の厚みを指す。）のものが用途に応じて使用される。重合体粒子の多層構造の様子は、粒子断面の光学顕微鏡観察や透過型電子顕微鏡観察などの機器を用いることによって把握することが可能である。また、各層においては、上記のような特定の重合体が主成分として存在する。ここで「主成分」と表記した理由は、各層を厳密に区別・単離できない場合を想定しての表記であり、理想的に一つの層を隣接する層と厳密に区別して採取した場合は、上記規定の重合体のみから構成されることになる。

#### 【0025】

本発明のプロピレン系重合体粒子の、ゲルパーミエーション (GPC) 測定によって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) から求められる分子量分布は、通常4.0以下、好ましくは、3.0以下である。

#### 【0026】

本発明のプロピレン系重合体粒子の好ましい態様は、上記要件に加えて、室温ノルマルデカンに可溶な部分が、3.0wt%以下、好ましくは2.0 wt%以下、特に好ましくは1.8wt%以下である。

#### 【0027】

また、本発明のポリプロピレン系重合体粒子の、DSCで測定される融点 (Tm) は115℃以下であるが、本発明のポリプロピレン系重合体粒子が層状構造を有するが故に、エチレン等の共重合モノマーの発熱による、粒子破壊に耐えることができ、ファウリング等を防止し、安定重合が可能となる。

#### 【0028】

また、本発明のポリプロピレン系重合体粒子のメルトフローレートMFR (230℃、荷重2.16kg荷重) は、7g/10分以下、好ましくは5g/10分以下、特に好ましくは3g/10分以下である。

#### 【0029】

本発明は三層構造を有するプロピレン系重合体粒子に関するが、前記の三つの工程[P-1]、[P-2]および[P-3]に加えて更に新たな工程を追加したり、各工程で用いるオレフィン種を適宜変更することにより様々な多層構造を有する重合体粒子の製造が可能となる。

#### 【0030】

##### —重合触媒—

本発明のプロピレン系共重合体を構成する、プロピレンとエチレン等の $\alpha$ -オレフィンから得られる共重合体はいずれも、メタロセン触媒成分の存在下に前記モノマーを重合することによって得られる。本発明に係わる、メタロセン触媒は、

(A) 遷移金属化合物

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、

(C) 粒子状担体

から構成されることが好ましい。

#### 【0031】

以下、各成分について具体的に説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物は、公知のオレフィン重合能を有する遷移金属化合物であれば特に制限は無いが、好ましくは周期律表4~6族の遷移金属化合物であり、例えば周期律表4~6族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ

化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。

#### 【0032】

より好ましくは、周期律表4族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。これら遷移金属化合物(A)の具体例としては、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物が挙げられ、具体的には、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブトキシチタンなどが挙げられる。

#### 【0033】

好ましくはシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物である、非架橋性または架橋性メタロセン化合物であり、下記一般式(I)で表される化合物を例示することができる。

#### 【0034】

##### 【化1】

$ML_x \cdots [I]$

#### 【0035】

式中、Mは周期表第4族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタン又はハフニウムである。

#### 【0036】

xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ(aryloxy)基、トリアルキルシリル基、 $SO_3R$  (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数が1~8の炭化水素基)、ハロゲン原子、及び水素原子からなる群より選ばれる1種の基又は原子である。

#### 【0037】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アルキル置換フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

#### 【0038】

特に好ましくは上記一般式[I]で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合(架橋)されてる架橋性メタロセン化合物である。

#### 【0039】

架橋性メタロセン化合物について具体的に述べるならば、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘ



出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 6 8

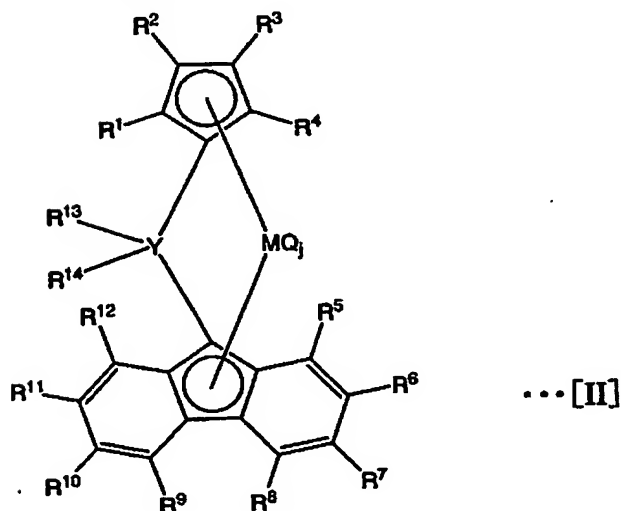
rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウム-ビス(メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウム-ビス(p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,6-ジ-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0040】

さらに一般式[II]で表される架橋性メタロセン化合物も好適に用いられる。

【0041】

【化2】



【0042】

一般式[II]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナント

リル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、 $R^5$  から  $R^{12}$  の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

#### 【0043】

前記一般式 [II] において、シクロペンタジエニル環に置換する  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素、または炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは  $R^3$  が炭素数1~20の炭化水素基である。

#### 【0044】

前記一般式 [II] において、フルオレン環に置換する  $R^5$  から  $R^{12}$  は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 $R^5$  から  $R^{12}$  の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0045】

前記一般式 [II] において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋する Y は第14族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムでありさらに好ましくは炭素原子である。この Y に置換する  $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。これらは相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは  $R^{14}$  は炭素数6~20のアリール(aryl)基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

#### 【0046】

前記一般式 [I] において、M は好ましくは第4族遷移金属であり、さらに好ましくは Ti、Zr、Hf 等が挙げられる。また、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。j は1~4の整数であり、j が2以上の時は、Q は互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Q は少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

#### 【0047】

具体的に述べるならば、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2,7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレ

出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 6 8

[illegible]

出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 6 8

[illegible]



[illegible]



[illegible]

[illegible]

チレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロ  
ロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフル  
オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニ  
ル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナ  
フチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジク  
ロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)  
ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オク  
タヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレ  
ン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジル  
コニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオ  
レニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニ  
ル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)  
メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジ  
クロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオク  
タヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチ  
レン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェ  
ニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジク  
ロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペン  
タジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジク  
ロリド、(ベンジル)(フェネチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)  
ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(フェネチル)メチレン(シクロペンタジエニル)  
(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(フェネチ  
ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウム  
ジクロリド、(ベンジル)(フェネチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチ  
ルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(n-ブ  
チル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベ  
ンジル)(n-ブチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレ  
ニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(n-ブチル)メチレン(シクロペンタジエ  
ニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(n-  
ブチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレ  
ニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)  
(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
(ベンジル)(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレ  
ニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)  
(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジ  
ル)(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフル  
オレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(シクロヘキシルメチル)メチレン(  
シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(  
ベンジル)(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオ  
クタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロ  
ペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジベンジ  
ルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジク  
ロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2  
,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロ  
ペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジベンジ  
ルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)  
ハフニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチ  
ルフルオレニル)ジルコニウムジプロミド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)

[illegible]

[illegible]

デン(3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエン) (2,7-jert-  
t-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-  
ブチル-5-エチル-シクロペンタジエン) (3,6-jert-ブチフルオレニ  
ル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチル-  
シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペ  
ンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(3-tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエン)  
(2,7-jert-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデ  
ン(3-tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (3,6-jert-  
ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-ter  
t-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒドロジ  
ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3,5-ジメチル  
-シクロペンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレ  
ン(3,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (2,7-jert-ブチフルオレ  
ニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3,5-ジメチル-シクロペン  
タジエン) (3,6-jert-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフ  
ェニルメチレン(3,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒド  
ロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-ter  
t-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリ  
ド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエン)  
(2,7-jert-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチ  
レン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエン) (3,6-jert-  
ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-ter  
t-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-(2-アダマンチル  
)-5-メチル-シクロペンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフ  
ェニルメチレン(3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエン) (2,  
7-jert-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン  
(3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエン) (3,6-jert-  
ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-(2-ア  
ダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル  
-5-エチル-シクロペンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフ  
ェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエン) (2,7-  
jert-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-  
tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエン) (3,6-jert-ブチ  
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル  
-5-エチル-シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-2,  
5-ジメチル-シクロペンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェ  
ニルメチレン(3-tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (2,7-  
jert-ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-  
tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (3,6-jert-  
ブチフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-  
ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(3,5-ジメチ  
ル-シクロペンタジエン) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル  
)メチレン(3,5-ジメチル-シクロペンタジエン) (2,7-jert-ブチ  
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(3,5-ジメチル

ーシクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジ  
 クロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オ  
 クタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリ  
 ル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-5  
 -メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シ  
 クロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロ  
 リド、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジ  
 エニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ジ (p-トリル) メチレン (3- (2-アダマンチル) -5-メチル-シクロペンタジエ  
 ニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3- (2  
 -アダマンチル) -5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチル  
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3- (2-アダマ  
 ンチル) -5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3- (2-アダマンチル)  
 -5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニ  
 ル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-5-  
 エチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリ  
 ル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-  
 ーtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレ  
 ン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert  
 -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-te  
 rt-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
 ゴフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-  
 ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジク  
 ロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロ  
 ペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
 、ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタ  
 ジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p  
 -トリル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニ  
 ル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p  
 -tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル)  
 (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレ  
 ン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5  
 -ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジル  
 コニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチル  
 -シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル  
 -5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p  
 -tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロ  
 ペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
 、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-  
 シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジク  
 ロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メ  
 チル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジル  
 コニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3- (2-アダマ  
 ンチル) -5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリ  
 ド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3- (2-アダマンチル) -5-メ



出証特2004-3085968



ドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド等が挙げられるが、本発明で用いられる遷移金属化合物は上記例示化合物に何ら限定されるものではない。

【0048】

上記した(A)遷移金属化合物の中では、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドが好ましく用いられる。

【 0 0 4 9 】

次に、本発明に係わる重合用触媒において、(A) 前記一般式[I]で表わされる第4族遷移金属化合物とともに用いられる、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物については、本出願人による特開平11-315109号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

【0050】

(B-1) 有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、1種単独または2種以上を組み合わせて用いられる。(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムから調製されたアルミノキサンが好ましく、トリメチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムから調製された有機アルミニウムオキシ化合物が特に好ましい。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせて用いられる。(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物や、さらにはヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物を制限無く

使用することができる。

#### 【0051】

本発明で用いられる(C)担体としては、本出願人による特開平11-315109号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。また本発明に係わる重合においては、必要に応じて前記公報に開示されている特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

#### 【0052】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

[1] 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。

[2] 成分(A)をおよび成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

[3] 成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

[4] 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

[5] 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

#### 【0053】

上記[2]～[5]の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分(B)が担持されている上記[4]、[5]の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。また、上記の成分(C)に成分(A)が担持された固体触媒成分、成分(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

#### 【0054】

##### —重合方法—

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することにより本発明のオレフィン系重合体粒子を得る。

#### 【0055】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。成分(B-1)は、成分(B-1)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が通常0.01～5,000、好ましくは0.05～2,000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常10～5,000、好ましくは20～2,000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

#### 【0056】

成分(D)を用いる場合は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比〔(D)/(B-1)〕が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比〔(D)/(B-2)〕が通常0.01～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合には、モル比〔(D)/(B-3)〕が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

#### 【0057】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のい

ずれの方法においても行うことができる。得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

#### 【0058】

次に、本発明におけるプロピレン系共重合体の重合反応に供給されるオレフィンについて詳細に説明する。本発明のプロピレン系重合体は、次の三つの工程(工程[P-1]、工程[P-2]および工程[P-3])を順次実施し、工程[P-2]、工程[P-3]では、好ましくは二つ以上の重合器を直列に連結した重合装置を用いることによって得られる。

#### 【0059】

工程[P-1]は、前重合にてエチレン重合体[P<sub>1</sub>]を製造する工程である。

#### 【0060】

工程[P-2]は、前記前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下でプロピレン重合体[P<sub>2</sub>]を製造する予重合工程である。

#### 【0061】

工程[P-3]は、プロピレン並びに、必要に応じて、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを(共)重合して(共)重合体、すなわち本発明のプロピレン系重合体を製造する本重合工程である。

#### 【0062】

本発明では、上記の触媒を用いてプロピレン系重合体粒子を製造するに際して、予めエチレンによる前重合(=工程[P-1])を行うことが肝要である。この前重合において、エチレン単独使用の代わりに、プロピレンおよび $\alpha$ -オレフィンを用いた場合や、エチレンとプロピレン等の $\alpha$ -オレフィンとの混合オレフィンを用いる場合では、前重合体の触媒性状が悪くなるため好ましくない。工程[P-1]における重合量は通常1~50g/g-cat、好ましくは、1~20g/g-cat、さらに好ましくは、1~10g/g-catである。

#### 【0063】

前重合工程(=工程[P-1])は、不活性炭化水素媒体にエチレンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。不活性炭化水素媒体としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；これらの混合物などを用いることができる。特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

#### 【0064】

工程[P-2]は、前記工程[P-1]で得られた前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下で、プロピレンを重合して予重合体[P<sub>2</sub>]を製造する工程である。具体的には、前重合体[P<sub>1</sub>]をプロピレン、水素とアルキルアルミ存在化で、温和な条件で重合する。比較的低温で3Mpa以下の重合圧力での重合が望ましい。炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合も可能であり、炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数が4~20、好ましくは4~10の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどが挙げられる。また、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-

ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および 3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。この時の DSC で測定した融点は 130℃ 以上である。また、重合体の分子量は極限粘度  $[\eta]$  で 0.5 から 3 (g/dl) である。重合体量は 50 から 20,000 g/g である。

#### 【0065】

工程[P-3]で用いられる、炭素数4以上の  $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数が4~20、好ましくは4~10の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどが挙げられる。また、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および 3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

#### 【0066】

本発明におけるプロピレン系重合体の製造において、前記の工程[P-2]、工程[P-3]において製造する重合体の量配分を、以下の例について述べる。例は、プロピレン系重合体を、二つの工程、即ち(1)プロピレンホモポリマーを製造する予重合工程(=工程[P-2])および(2)プロピレン/エチレン共重合体を製造する本重合工程(=工程[P-3])を連続的

に実施して製造する場合である。この例は、工程[P-2]を一段階で行い、工程[P-3]を二段階で行うことも可能である。すなわち、工程[P-2]において重合温度0~40℃、重合圧力常圧~5MPaゲージ圧で、プロピレンホモポリマーを50~20,000g/g-cat製造し、工程[P-3]において重合温度0~100℃、重合圧力常圧~5MPaゲージ圧で、プロピレン-エチレン共重合体を得る。なお上記例に示されるように、各工程は二つ以上の複数の重合段から構成されていてもよい。工程[P-3]の複数の重合段でプロピレンとエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン組成比率の異なるものを製造しても良い。また、それぞれの重合段に使用するエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンは、同一の種類または、異種の物を使用しても良い。

#### 【0067】

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。実施例における物性の測定方法は次の通りである。

##### 1) 室温ノルマルデカン可溶部量

最終生成物（すなわち、本発明のプロピレン系重合体）のサンプル5gにノルマルデカン200mlを加え、145℃で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20℃まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中入れ、ノルマルデカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物とアセトンをろ別し、析出物を乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。ノルマルデカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

$$\text{ノルマルデカン可溶部量 (wt\%)} = [\text{析出物重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

#### 【0068】

##### 2) $M_w/M_n$ 測定 [重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) ]

ウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（和光純薬工業）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

#### 【0069】

##### 3) 融点 ( $T_m$ )

パーキンエルマー社DSC-7を用いて、試料7mgを10℃/minで233℃まで昇温し、233℃で10分保持後、5℃/minで60℃まで冷却し、10℃/minで昇温する際の吸熱曲線より求めた。

#### 【0070】

##### 4) 極限粘度 [ $\eta$ ]

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した。サンプル約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 $\eta_{sp}$ を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度 (C) を0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値を極限粘度として求めた。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

#### 【0071】

##### 5) 密度 $\rho$

ASTM D-1505の密度勾配管により測定した。

##### 6) メルトフローレート (MFR)

ASTM D-1238の方法により230℃、荷重2.16kgで測定した。

##### 7) パウダー流動性

プロピレン系重合体粒子110gが、口径16mm  $\phi$  のロートより、全量落下する時間を測定した。

##### 8) 重合槽ファウリング

重合完了後、重合槽を開放し、目視により判断した。

9) パウダー性状

重合中にパウダーをサンプリングして、目視で確認し、判断した。

【実施例 1】

【0072】

(1) 固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコに  $\text{SiO}_2$  (洞海化学社製) 300 g をサンプリングし、トルエン 800 mL を入れ、スラリー化した。次に 5 L 4 口フラスコへ移液をし、トルエン 260 mL を加えた。メチルアルミノキサン (以下、MAO) - トルエン溶液 (アルペマール社製 10 wt % 溶液) を 2830 mL 導入した。室温のままで、30 分間攪拌した。1 時間で 110℃ に昇温し、4 時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が 95% になるまで、置換を行った。

【0073】

(2) 固体触媒の製造 (担体への遷移金属化合物成分の担持)

グローブボックス内にて、5 L 4 口フラスコにジフェニルメチレン (3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを 2.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46 リットルと固体触媒担体の製造で調製した MAO/ $\text{SiO}_2$ /トルエン スラリー 1.4 リットルを窒素下で加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン (3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド/MAO/ $\text{SiO}_2$ /トルエン スラリーはノルマル-ヘプタンにて 99% 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

【0074】

(3) 前重合体の製造

前記(2)で調製した固体触媒成分 202 g、トリエチルアルミニウム 109 mL、ヘプタン 100 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20℃ に保ちエチレンを 2020 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合体を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合体の分析を行った。この前重合体、即ち前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 10 g 含んでいた。

【0075】

(4) 予重合体の製造

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 50 kg/時間、水素を 4 NL/時間、前記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 5.0 g/時間、トリエチルアルミニウム 2.4 g/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃ であり、圧力は 2.6 MPa/G であった。

【0076】

(5) 本重合

前記(4)の予重合で得られたスラリーは内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に本重合を行った。重合器へは、プロピレンを 40 kg/時間、エチレンを 1.8 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.16 mol% になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

【0077】

得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に本重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15 kg/時間、エチレンを 0.6 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.16 mol% になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4 MPa/G で重合を行った。

【0078】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系重合体粒子を得た。得られたプロピレン系重合体粒子は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表1および表2にまとめた。

【0079】

[比較例1]

前重合体の製造法および本重合を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

(1) 前重合体の製造

実施例1の(2)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15～20℃に保ち、プロピレン2020gを序々に挿入し、5時間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

(2) 本重合

前記(1)の予重合で得られたスラリーを用いて、実施例1の(5)本重合と同等の方法で本重合を試みたが、ファウリングが激しく重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。

結果を表1に示した。

【0080】

[比較例2]

予重合および本重合を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

(1) 予重合

予重合は実施しなかった。

(2) 本重合

内容量1000Lの攪拌機付きベッセル重合器にプロピレンを90kg/時間、エチレンを1.8kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.16mol%になるように供給した。また、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.4g/時間を供給し、重合温度60℃、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

【0081】

得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、エチレンを0.6kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.16mol%になるように供給した。重合温度59℃、圧力2.4MPa/Gで重合を行った。

【0082】

上記の方法で本重合を試みたが、ファウリングが激しく重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。

結果を表1に示した。

【0083】

[比較例3]

前重合は実施せず、予重合および本重合を実施例1と同様の方法で行った。

(1) 予重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを50kg/時間、水素を4NL/時間、前記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.4g/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は2.6MPa/Gであった。

(2) 本重合

上記(1)の予重合で得られたスラリーを用いて、実施例1の(5)本重合と同等の方法で本重



合を試みたが、重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。  
結果を表1に示した。

【0084】

[比較例4]

予重合および本重合を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

(1) 予重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを48kg/時間、エチレンを2.2kg/時間、水素を4NL/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.4g/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は2.6MPa/Gであった。

(2) 本重合

上記(1)の予重合で得られたスラリーを用いて、実施例1の(5)本重合と同等の方法で本重合を試みたが、ファウリングが激しく重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。

結果を表1に示した。

【0085】

[比較例5]

前重合体の製造法を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

(1) 前重合体の製造

実施例1の(2)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15～20℃に保ちエチレン2020g、水素0.66NLを挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを10g含んでいた。

結果を表1に示した。

【0086】

[比較例6]

予重合を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

(1) 予重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを50kg/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.4g/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は2.6MPa/Gであった。

結果を表1に示した。

【0087】

[比較例7]

前重合体の製造法を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

(1) 前重合体の製造

実施例1の(2)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15～20℃に保ちエチレン1943g、1-ヘキセンを97g挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りエチレン/1-ヘキセン共重合物を10g含んでいた。結果を表1にまとめた。



## 【実施例 2】

## 【0088】

前重合体の製造法を以下の様に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。

## (1) 前重合体の製造

実施例 1 の(2)で調製した固体触媒成分 202 g、トリエチルアルミニウム 109 mL、ヘプタン 100 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15～20℃ に保ちエチレンを 505 g 挿入し、60 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 2.5 g 含んでいた。

結果を表 2 に示した。

## 【実施例 3】

## 【0089】

本重合を以下の様に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。

## (1) 本重合

予重合で得られたスラリーを内容量 2.4 L の挟み込み管に移送し、スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、480 L の気相重合器にポリプロピレンパウダーを送り、エチレン/プロピレン共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.1 (モル比)、水素/(エチレン+プロピレン)=0.005 (モル比) になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度 70℃、圧力 1.3 MPa/G で重合を行った。得られたプロピレン共重合体は、80℃ で真空乾燥を行った。

結果を表 2 に示した。

## 【0090】

## 【比較例 8】

前重合体の製造法を以下の様に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。

## (1) 前重合触媒の製造

実施例 1 の(2)で調製した固体触媒成分 202 g、トリエチルアルミニウム 109 mL、ヘプタン 100 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15～20℃ に保ち、エチレン 20200 g を序々に挿入し、25 時間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 100 g 含んでいた。

結果を表 2 に示した。

## 【0091】

【表1】

|                           | 実施例1 | 比較例1  | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7       |
|---------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------------|
| モノマー種                     | エチレン | プロピレン | エチレン | -    | エチレン | エチレン | エチレン | エチレン/ヘキセン1 |
| 第1層<br>(前重合)              |      |       |      |      |      |      |      |            |
| 極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)      | 7    | 7     | 7    | -    | 7    | 0.9  | 7    | 7          |
| 密度(kg/m <sup>3</sup> )    | 950  | 900   | 950  | -    | 950  | 973  | 950  | 900        |
| 性状                        | ○    | ×     | ○    | -    | ○    | ○    | ○    | △          |
| 第2層<br>(予重合)              |      |       |      |      |      |      |      |            |
| 極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)      | 1.7  | 1.7   | -    | 1.7  | 1.7  | 1.7  | 7    | 1.7        |
| 融点T <sub>m</sub> (°C)     | 150  | 150   | -    | 150  | 115  | 150  | 148  | 150        |
| 性状                        | ○    | ×     | -    | ×    | ×    | △    | △    | △          |
| 重合槽ファウリング <sup>(注2)</sup> | ○    | ×     | ×    | ×    | ×    | △    | △    | △          |
| Mw/Mn                     | 2.1  | -     | -    | -    | -    | 2.1  | 2.2  | 2.1        |
| パウダー流動性(sec)              | 8.5  | -     | -    | -    | -    | 9.5  | 13.0 | 14.0       |
| T <sub>m</sub> (°C)       | 113  | -     | -    | -    | -    | 113  | 113  | 113        |
| MFR(g/10min)              | 1.5  | -     | -    | -    | -    | 1.5  | 1.5  | 1.5        |
| n-デカン可溶部量(wt%)            | 1.5  | -     | -    | -    | -    | 1.5  | 1.5  | 1.5        |
| 最終<br>生成物                 |      |       |      |      |      |      |      |            |

注1)○:良好、△:やや不良、×:不良  
注2)○:ファウリングが認められず、△:ファウリングが僅かに認められた、×:ファウリングが認められた

【0092】

【表2】

|                     | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例8 |
|---------------------|------|------|------|------|
| 第1層<br>(前重合)        |      |      |      |      |
| ポリエチレン重合量(g/g-cat)  | 10   | 2.5  | 10   | 100  |
| ポリエチレン重合時間(hr)      | 3    | 1    | 3    | 25   |
| ポリプロピレン重合量(g/g-cat) | —    | —    | —    | —    |
| 性状 <sup>注1)</sup>   | 良好   | 良好   | 良好   | 良好   |
| 第2層<br>(予重合)        |      |      |      |      |
| ポリプロピレン重合量(g/g-cat) | 250  | 250  | 250  | 250  |
| 性状 <sup>注1)</sup>   | 良好   | 良好   | 良好   | 良好   |
| 重合槽ファウリング           | なし   | なし   | なし   | なし   |
| Mw/Mn               | 2.1  | 2.1  | 2.1  | 2.2  |
| パウダー流動性(sec)        | 8.5  | 8.5  | 8.5  | 8.5  |
| Tm(°C)              | 113  | 113  | 113  | 113  |
| MFR(g/10min)        | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| ハルマルデカン可溶部量(wt%)    | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |

注1)○:良好、△:やや不良、×:不良

## 【産業上の利用可能性】

## 【0093】

本発明のプロピレン系重合体は、重合槽へのファウリングが無く、重合パウダーの同士のブロッキングが無く、パウダーの流動性が良いなどのパウダー性状の良好なプロピレン系重合体である。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】本発明のプロピレン系重合体粒子は、重合槽へのファウリングが無く、重合パウダーの同士のブロッキングが無く、パウダーの流動性が良いなどのパウダー性状の良好なプロピレン系重合体である。

【解決手段】本発明のプロピレン系重合体粒子は[1]と[2]を同時に満たす。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。

[2]三種類の層からなるプロピレン系重合体粒子であって、第1層（最外層）の主成分はポリエチレンであり、第2層（中間層）の主成分の、DSCで測定される融点( $T_m$ )が130℃以上を満たすポリプロピレンであり、第3層（最内層）の主成分が、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体である。

このようなプロピレン系重合体粒子は次の三つの工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を順次実施することにより得られる。工程[P-1]；オレフィン重合触媒の存在下で、エチレンを1～50g/g-catとなる量を重合して前重合体[P<sub>1</sub>]を製造する工程。工程[P-2]；前記の前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下で、プロピレンを50～20,000g/g-catとなる量を重合して予重合体[P<sub>2</sub>]製造する工程。工程[P-3]；予重合体[B]の存在下で、プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合してプロピレン系重合体粒子を製造する工程。

特願 2 0 0 4 - 1 5 2 2 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社